

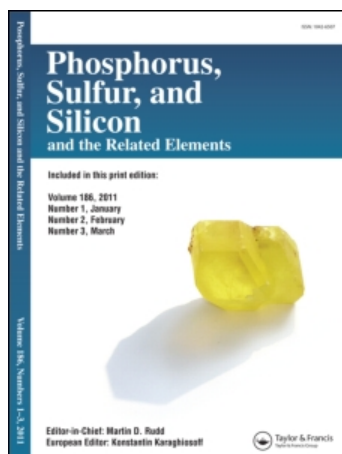
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN DES 1,1',3,3'-TETRAKIS-(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHETS MIT HALOGENALKANEN UND -ALKENEN SOWIE TETRACYANOETHYLEN

Ekkehard Fluck^a; Gernot Heckmann^a; Matthias Westerhausen^a; Wolfgang Schwarz^a; Karsten Lange^a

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt und Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Heckmann, Gernot , Westerhausen, Matthias , Schwarz, Wolfgang and Lange, Karsten(1993) 'REAKTIONEN DES 1,1',3,3'-TETRAKIS-(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHETS MIT HALOGENALKANEN UND -ALKENEN SOWIE TETRACYANOETHYLEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 81: 1, 49 – 60

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034373

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034373>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN DES 1,1',3,3'-TETRAKIS- (DIMETHYLAMINO)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -DIPHOSPHETS MIT HALOGENALKANEN UND -ALKENEN SOWIE TETRACYANOETHYLEN

EKKEHARD FLUCK, GERNOT HECKMANN,
MATTHIAS WESTERHAUSEN, WOLFGANG SCHWARZ
und KARSTEN LANGE

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt und Institut für Anorganische
Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-70569 Stuttgart*

Professor Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet

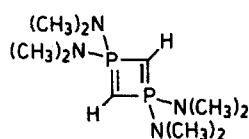
(Received May 11, 1993)

In halogenated alkanes and in tetracyanoethylene the halide or cyanide is nucleophilically substituted by the diphosphetide group when reacted with 1,1',3,3'-tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphete, **1**. In the case of the chloride a proton transfer leads to diphosphetium salts. In contrast, with the cyanide HCN is eliminated. Reaction of **1** with alkene bromides yields the unsubstituted diphosphetium cation. Here, HBr is cleaved from the halide and a proton is attached to the diphosphetide group. Properties, nmr, and mass spectra of the new compounds are described. The results of X-ray structural analysis of **7** are reported and discussed.

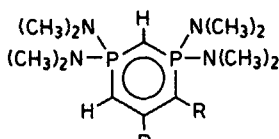
Key words: 4-Butenyl-, 4-propenyl-1,2-dihydro- $3\lambda^5$ -[1,3]diphosphetiumchloride; λ^5 -1,3-diphosphetium-bromide; 2-tricyanoethenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphete; nmr; mass spectra.

EINLEITUNG

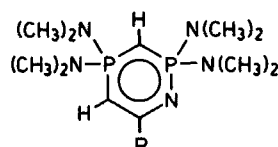
In früheren Untersuchungen konnten wir das viergliedrige Ringsystem des 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphets **1** durch Reaktion mit Acetylen und Acetylderivaten^{2–5} sowie Nitrilen^{6–8} zu sechsgliedrigen Ringsystemen erweitern und auf diese Weise die ersten Diphosphorine **2** und Azadiphosphorine **3** synthetisieren. Dimethylpropylidindiphosphan, $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}\equiv\text{P}$, wird unter Bildung von $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -Triphosphorin **4** in **1** insertiert.⁹ Weniger leicht erfolgt die Erweiterung des viergliedrigen Rings von **1** durch Einschlebung von Doppelbindungssystemen. Zwar tritt die Reaktion mit Isocyanaten¹⁰ oder Isocyaniden¹¹ zu Verbindungen des Typs **5** bzw. **6** verhältnismäßig leicht ein, andere Dienophile ließen sich jedoch nicht mit **1** zur Reaktion bringen. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß Versuche, die N=N-Doppelbindung des Phenylurazols in den Vierring von **1** einzuschieben, nicht erfolgreich waren. Zwar tritt Reaktion zwischen den beiden Komponenten ein, nicht jedoch unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringsystems. Im Zusammenhang mit den Arbeiten über das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Alkenen studierten wir unter anderem die Reaktionen mit halogenierten Alkanen und Alkenen sowie mit Tetracyanoethylen. Über das Ergebnis der Untersuchungen wird im folgenden berichtet.



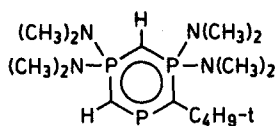
1



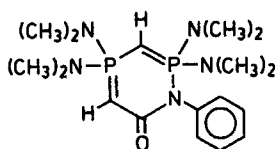
2



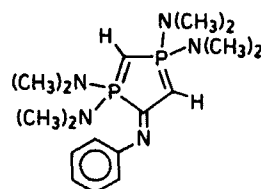
3



4



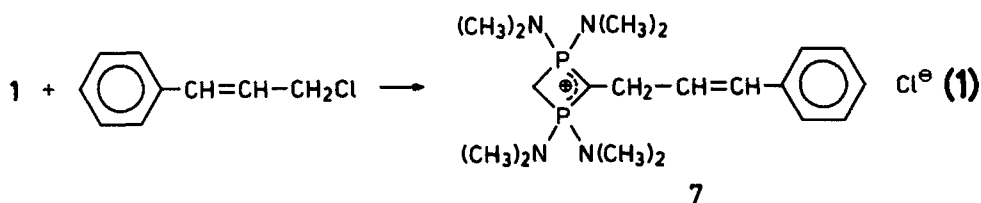
5



6

REAKTION VON 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1λ⁵,3λ⁵-DIPHOSPHET 1 mit CINNAMYLCHLORID

1 setzt sich in Tetrahydrofuran schon bei Zimmertemperatur mit Cinnamylchlorid um. Das Produkt kristallisiert aus der eingeeengten Reaktionslösung in Form farbloser, in Methylenchlorid oder Chloroform leicht löslicher Kristalle aus. Die Reaktion verläuft einheitlich und quantitativ. Sie besteht in der nucleophilen Substitution des Chlorids im Cinnamylchlorid und nachfolgender Protonierung des zweiten endocyclischen und ylidischen Kohlenstoffatoms und führt entsprechend Gleichung (1) zu 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-4-(3-phenylallyl)-1,2-dihydro-3λ⁵-[1,3]diphosphetiumchlorid 7. Da die Veränderung des viergliedrigen Ringsystems im Vergleich zu 1 interessierte, wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Um dafür geeignete Kristalle zu erhalten, führten wir das Chlorid in Methylenchlorid durch Zusatz einer äquimolaren Menge Natriumtetraphenylborat und Diethylether in das Tetraphenylborat 7a über.



MOLEKÜLSTRUKTUR VON 7a

Abbildung 1 zeigt das Strukturmodell und das Numerierungsschema des Kations von Verbindung 7a. Der viergliedrige P₂C₂-Ring ist nicht wie in 1 planar¹; der Winkel von 5.2° zwischen den Flächennormalen der aus den Atomen C1, P1, C2 bzw. C1, P2, C2 berechneten Ebenen bedeutet allerdings nur eine geringe Faltung. Die Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoffatom C1 der Methylengruppe und den Phosphoratomen entsprechen mit Werten um 181.5 pm (Tabelle I) einer Einfachbindung. Die P-C Abstände zum planaren, dreifach koordinierten Kohlenstoffatom

TABELLE I
Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungswinkel (°) des Kations von **7a**

P1 - N1	164.6 (3)	P1 - N2	164.3 (3)
P1 - C1	181.4 (3)	P1 - C2	170.3 (3)
P2 - N3	165.6 (2)	P2 - N4	163.8 (3)
P2 - C1	181.7 (3)	P2 - C2	170.4 (3)
N1 - C11	143.1 (5)	N1 - C12	146.7 (4)
N2 - C21	145.5 (5)	N2 - C22	145.6 (5)
N3 - C31	146.6 (5)	N3 - C32	146.5 (4)
N4 - C41	146.0 (4)	N4 - C42	146.4 (4)
C2 - C50	152.0 (4)	C50 - C51	149.7 (4)
C51 - C52	133.3 (4)	C52 - C53	147.2 (4)
C53 - C54	139.3 (4)	C53 - C58	139.8 (4)
C54 - C55	139.0 (5)	C55 - C56	137.7 (5)
C56 - C57	137.7 (7)	C57 - C58	139.0 (5)
N1 - P1 - N2	103.4 (1)	N1 - P1 - C1	110.7 (1)
N2 - P1 - C1	116.0 (1)	N1 - P1 - C2	122.2 (1)
N2 - P1 - C2	115.0 (1)	C1 - P1 - C2	89.7 (1)
N3 - P2 - N4	102.0 (1)	N3 - P2 - C1	109.0 (1)
N4 - P2 - C1	118.5 (1)	N3 - P2 - C2	124.6 (1)
N4 - P2 - C2	114.1 (1)	C1 - P2 - C2	89.6 (1)
P1 - N1 - C11	123.6 (2)	P1 - N1 - C12	118.2 (2)
C11 - N1 - C12	115.0 (3)	P1 - N2 - C21	120.8 (3)
P1 - N2 - C22	121.0 (3)	C21 - N2 - C22	113.2 (3)
P2 - N3 - C31	119.8 (2)	P2 - N3 - C32	118.0 (2)
C31 - N3 - C32	110.8 (3)	P2 - N4 - C41	122.4 (2)
P2 - N4 - C42	121.0 (2)	C41 - N4 - C42	113.8 (3)
P1 - C1 - P2	86.6 (1)	P1 - C2 - P2	93.9 (1)
P1 - C2 - C50	132.2 (2)	P2 - C2 - C50	133.8 (2)
C2 - C50 - C51	112.2 (2)	C50 - C51 - C52	124.8 (3)
C51 - C52 - C53	126.3 (3)	C52 - C53 - C54	122.6 (3)
C52 - C53 - C58	119.1 (3)	C54 - C53 - C58	118.3 (3)

C2 von 170.3 pm liegen im für dieses System charakteristischen Mehrfachbindungsbereich.^{9,21,22} Die Phosphoratome P1 und P2 weisen mit Winkeln von 85.0° bzw. 81.9° zwischen den von den Atomen NPN und CPC aufgespannten Ebenen verzerrt tetraedrische Konfiguration auf. Der Phenylallylligand weicht nur bis zu 9 pm von der mit den Atomen C5i (*i* = 0, . . . , 8) berechneten Ebene ab; die

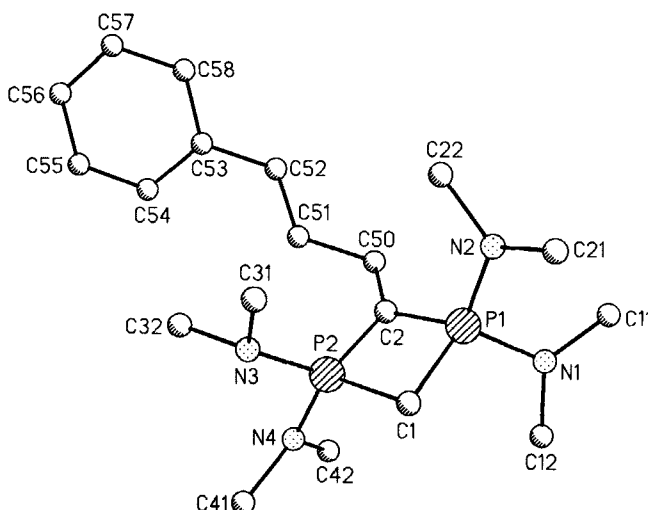
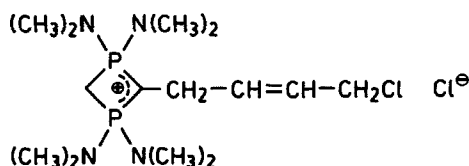


ABBILDUNG 1 Strukturmodell des Kations von Verbindung **7a**; den Atomen wurden willkürliche Radien zugeordnet. Der Übersichtlichkeit halber wird auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

C52—C53 Bindungslänge von 147.2 pm entspricht aber einer Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die Koordinationssphären der an die Phosphoratome gebundenen Dimethylamino-Substituenten sind mit Winkelsummen von 356.8° (N1), 355.0° (N2), 348.6° (N3) und 357.2° (N4) stark eingeebnet. Neben dieser relativ zum $1\lambda^5, 3\lambda^5, 5\lambda^3$ -Triphosphabenzolderivat⁹ stark ausgeprägten Planarisierung der NPN-Triaden ist eine Verkürzung der P—N Bindungslängen (ca. 164.6 pm, siehe Tabelle I) um etwa 4 pm zu beobachten. Dieser Befund läßt auf Wechselwirkungen der Stickstoffatome mit dem kationischen 1,3-Diphosphacyclobutenfragment schließen.

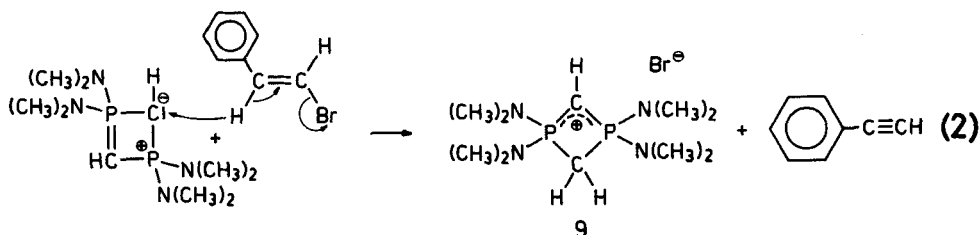
REAKTION VON 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)- $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -DIPHOSPHET **1** MIT 1,4-DICHLOR-2-BUTEN

Nach dem gleichen Mechanismus wie mit Cinnamylchlorid reagiert **1** auch mit 1,4-Dichlor-2-buten. Die Reaktion erfolgt in Cyclohexan schon bei Zimmertemperatur. Das in Methylenchlorid oder Chloroform lösliche, farblose Produkt kann aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert werden. Elementaranalyse sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum belegen, daß bei der Umsetzung 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-4-(4-chlor-2-butenyl)-1,2-dihydro- $3\lambda^5$ -[1,3]diphosphetiumchlorid **8** entstanden ist.



REAKTION VON 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHET 1 MIT ω -BROMSTYROL

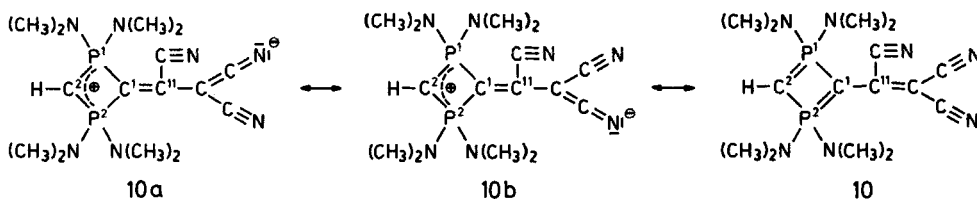
Eine andersartige Reaktion beobachtet man bei der Umsetzung von **1** mit ω -Bromstyrol. Während bei Zimmertemperatur und wenig erhöhten Temperaturen beide Komponenten unverändert nebeneinander vorliegen, beobachtet man beim Erhitzen in Toluol unter Rückfluß nach 12 h die Bildung des Diphosphetiumbromids **9**. Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus ω -Bromstyrol unter Bildung von Phenylacetylen wird auch mit anderen Basen wie Kaliumhydroxid in abs. Alkohol,¹² Natriumhydroxid in Isopropanol¹³ oder Phenyllithium in Ether¹⁴ beobachtet. Sie läßt sich durch Gleichung (2) beschreiben:



Nähere Einzelheiten zum Diphosphetium-Kation sind an anderer Stelle zusammengefaßt.¹⁵

REAKTION VON 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHET 1 MIT TETRACYANOETHYLEN

Ganz analog wie Cinnamylchlorid verhält sich auch Tetracyanoethylen gegenüber **1**. Um eine möglichst einheitliche Reaktion zu erhalten, wird sie bei ca. -90°C in Tetrahydrofuran durchgeführt. Dem nucleophilen Angriff des carbanionischen Kohlenstoffatoms im Diphosphet **1** folgt die Abspaltung von Cyanwasserstoff. Die blaßgelben Kristalle von **10** sind in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich, reagieren jedoch mit halogenierten Kohlenwasserstoffen. Die durch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren aufgeklärte Struktur von **10** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.¹⁶ Die Bindungsverhältnisse von **10** lassen sich am besten durch eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen beschreiben. Die Strukturen mit dem größten statistischen Gewicht sind im folgenden wiedergegeben:



Der gewichtige Beitrag der mesomeren Grenzstrukturen **10a** und **10b** ist sowohl durch den kurzen Abstand der Kohlenstoffatome C1 und C11 (137.3 pm) als auch die endocyclischen C—P Abstände C2P2 und C2P1, die 170.0 bzw. 168.7 pm betragen, belegt (siehe Abbildung 2).^{21,22}

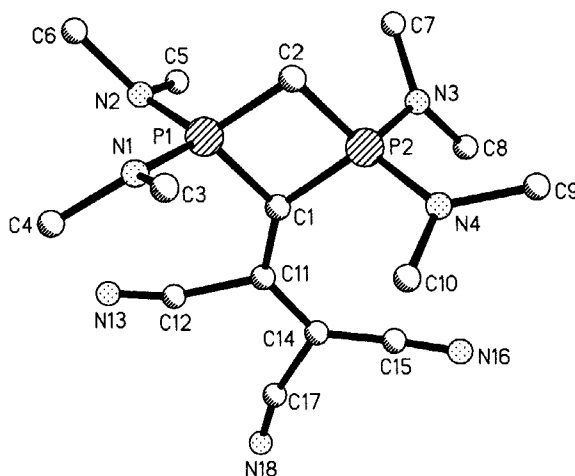


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von **10**.¹⁶ Die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C(1)–P(1) 178.1(4); C(1)–P(2) 178.7(4); C(2)–P(1) 168.7(4); C(2)–P(2) 170.0(4); C(1)–C(11) 137.3(6); C(11)–C(14) 131.6(9); C(11)–C(12) 161.5(9); C(14)–C(15) 144.2(15); C(14)–C(17) 145.9(10); C(1)–P(1)–C(2) 87.3(2); C(1)–P(2)–C(2) 86.7(2); P(1)–C(1)–P(2) 89.9(2); P(1)–C(2)–P(2) 96.1(2); C(1)–C(11)–C(12) 114.7(4); P(1)–C(1)–C(11) 132.4(4); P(2)–C(1)–C(11) 137.6(4).

NMR-SPEKTREN VON 7–10

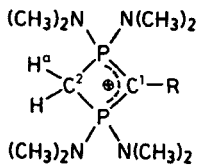
Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR Daten von **9** (siehe Experimenteller Teil) und jene des entsprechenden 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumchlorids **11** weichen bei jeweils gleichem Habitus der NMR-Spektren nur unwesentlich voneinander ab (vgl. l.c.¹⁵). Dies belegt die Struktur des Kations von **9**.

Die NMR-Parameter von **7**, **7a** und **8** sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Substituenten am Ringkohlenstoffatom C¹ (Numerierung der Atome siehe Tabelle II) beeinflussen $\delta^{31}\text{P}$ und $\delta^{13}\text{C}$ des endocyclischen Kohlenstoffatoms C² verglichen mit den entsprechenden Atomen von **9** und **11** nur wenig (maximal 3.8 bzw. 3.9 ppm). Dagegen werden die $^{13}\text{C}^1$ -Linien von **7**, **7a** und **8** jeweils ca. 14 ppm nach tieferem Feld verschoben. Dieser Entschirmung von C¹ steht eine höhere Abschirmung der C³-Atome gegenüber, wenn mit den entsprechenden C-Atomen der Ethenylerdukte verglichen wird (bei **7**: ca. 18 ppm). δC^4 , δC^5 und δC^{13} der entsprechenden Olefinkohlenstoffatome der Edukte unterscheiden sich dagegen nur wenig (maximal 2.5 ppm). Die $^1J(\text{PC}^1)$ - und $^1J(\text{PC}^2)$ -Kopplungskonstanten der drei Kationen sind, wie bei den nichtsubstituierten Verbindungen **9** und **11**, jeweils um einen Faktor 1.7 voneinander verschieden. Die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}^c\text{H}^d)$ von **7** und **7a** sind deutlich größer (15.5 Hz; 15.6 Hz) als jene von **8** (10.5 Hz). Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, daß die Olefinprotonen von **7** und **7a** trans-ständig, jene von **8** dagegen cis-ständig sind.

Das C¹-substituierte λ^5 -1,3-Diphosphet **10** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur ein AB-Spinsystem ($J/\nu_0\delta_{\text{AB}} = 1.38$) mit einer geminalen PP-Kopplungskonstante von 157.0 Hz (Numerierung und NMR-Daten von **10** siehe Tabelle III). Dies läßt auf eine Rotationsbehinderung der Tricyanoethenylgruppe

TABELLE II

NMR-Parameter der substituierten Diphosphetiumsalze **7**, **7a** und **8** bei 27°C in CDCl₃. Die hier gewählte Numerierung der Atome stimmt mit jener der Abbildung 1 nicht überein

				R:	C ³ H ₂ ^b -C ⁴ H ^c =C ⁵ H ^d - 	Cl [⊖] 7		
				C ³ H ₂ ^b -C ⁴ H ^c =C ⁵ H ^d - 	B(C ₆ H ₅) ₄ [⊖] 7a			
				C ³ H ₂ ^b -C ⁴ H ^c =C ⁵ H ^d -C ⁶ H ₂ Cl	Cl [⊖] 8			
δ / ppm				nJ / Hz; n = 1 - 3				
				7	7a	8		
³¹ P		7	7a	8				
		35.0	32.5	33.3	n = 1: PC ¹	115.9	116.4	116.7
¹³ C ^α	C ¹	44.4	45.1	44.1	PC ²	67.3	67.8	67.3
	C ²	27.6	26.7	27.4	n = 2: PC ³	<0.5	<0.5	1.4
	C ³	27.2	27.3	21.3	PH ^a	16.3	16.0	16.3
	C ⁴	127.5	127.5	133.2	n = 3: PC ⁴	8.2	8.4	8.4
	C ⁵	130.3	131.0	125.5	PH ^b	γ	17.5	17.4
	C ⁶	136.0	β	38.1	H ^b H ^c	7.3	7.3	7.6
¹ H ^α	H ^a	3.43	3.14	3.34	H ^c H ^d	15.6	15.5	10.5
	H ^b	γ	2.59	2.50 ^δ				
	H ^c	5.85	5.91	5.32				
	H ^d	6.17	6.20	5.50				

α: δ¹³C / δ¹H von N(CH₃)₂: **7** 37.0 / 2.65; **7a** 37.1 / 2.45; **8** 37.5 / 2.59 ppm.

β: δ¹³C / δ¹H der Phenylgruppen: 120 - 140 / 6.7 - 7.5 ppm.

γ: überlagert durch N(CH₃)₂-Linien; selektive Homoentkopplung ergibt AB-System für Olefinprotonen.

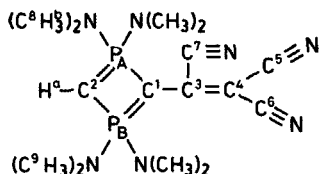
δ: δ¹H von CH₂Cl: 3.87 ppm; ³J(H^dH) = 7.9 Hz.

um die C¹C³-Achse schließen, die durch den teilweisen Doppelbindungscharakter der C¹C³-Bindung verursacht wird (vgl. Abbildung 2 und die mesomeren Grenzstrukturen **10a** und **10b**). Vergleichbare Rotationsbehinderungen wurden beim C,C'-disubstituierten 2,4-Di(methoxycarbonyl)-1,1',3,3'-tetrakis(dimethylamino)-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet **12** beobachtet (²J(PP) = 194.0 Hz).²⁵

Wie bei **12** sind die ¹³C-Linien der endocyclischen Kohlenstoffatome von **10** nach tieferem Feld verschoben, wobei jedoch wegen des starken Elektronenakzeptor-substituenten für C¹ die bislang größte bei λ⁵-1,3-Diphospheten gemessene Tiefelfeldverschiebung auftritt (100.1 ppm). Die δ¹³C-Werte der drei Cyanogruppen weichen mit maximal 7.5 ppm nur wenig von jenen der CN-Substituenten des Tetracyanoethylens (112.0 ppm) ab. Dagegen findet man für die Ethenylkohlenstoffatome C³ bzw. C⁴, verglichen mit jenen des Tetracyanoethylens (107.8 ppm),

TABELLE III

NMR-Daten des Tricyanoethenyl-Derivates **10** von **1** bei 27°C in THF-d₈. Die hier gewählte Numerierung ist von jener der Abbildung 2 verschieden

				
		δ / ppm	ⁿ J / Hz; n = 1 - 3	
³¹ P:	P _{A,B}	39.5 ^α	n = 1: PC ¹	97.0
		38.1		98.2
¹³ C:	C ¹	100.1	PC ²	126.8
	C ²	32.1		127.8
	C ³	124.3	n = 2: P _A P _B	157.0
	C ⁴	49.5	P _{A,B} C ³	2.6
	C ^{5,6}	119.5 ^β		< 0.3
	C ⁷	117.1	P _{A,B} H ^a	2.7 ^γ
	C ^{8,9}	38.1	n = 3: P _{A,B} C ⁴	8.2
		38.0		15.5
¹ H:	H ^a	1.92	P _{A,B} C ⁷	16.5
	H ^b	2.77		24.3

α: Rotationsbehinderung um die C¹C³-Achse, siehe Text

β: Linienbreite 3 Hz

γ: verbreitertes Triplett

eine Verschiebung nach tieferem Feld von 16.5 ppm bzw. eine Hochfeldverschiebung um 58.3 ppm (siehe Tabelle III). Verschiebungseffekte dieser Art sind von anderen cyanosubstituierten Ethenylverbindungen bekannt.²⁶ C⁴ und C⁷ sind in **10** zu einem Phosphoratom cis-, zum anderen trans-ständig, wenn keine freie Drehbarkeit um die C¹C³-Achse vorliegt. Dies erklärt die unterschiedlichen Beträge der vier vicinalen Kopplungskonstanten, ³J(P_{A,B}C^{4,7}), die im erwarteten Bereich liegen.²⁷ Bemerkenswert ist, daß eine der beiden geminalen Kopplungskonstanten der Phosphoratome mit C³ unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Analog konnten beim 1-Ethyl-2,2,4-trimethyl-3-phosphetenoxid zwei ²J-Kopplungen des λ⁵-Phosphoratoms mit exocyclischen Methylkohlenstoffatomen nicht beobachtet werden.²⁸

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Geräte konnten mit einer Feinvakuumapparatur auf 10⁻³ Torr evakuiert werden; Normaldruck erzeugte man mit Reinstargon. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer AM 200 und AC 250 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung (¹H: 200.132 MHz bzw. 250.133 MHz).

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ bzw. $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^1\text{H}$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure bzw. Tetramethylsilan. Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken relativ zum Standard.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.²³

*Kristallstrukturanalyse von 7a*²⁴: Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden unter Argon in dünnwandige Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) zentriert (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung). Die mit den Positionen von 31 Reflexen im Bereich von $16.1^\circ < 2\theta < 35.8^\circ$ bei -100°C bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die dem Datensatz entnehmbaren Auslöschungen und die Metrik der Elementarzelle führten zur orthorhombischen Raumgruppe Pna2₁. Die zwei im Intervall von 98 Reflexen gemessenen Orientierungs- und Intensitätskon-

TABELLE IV
Kristalldaten von Verbindung 7a sowie Angaben zur Messung der
Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Formel	C ₄₃ H ₅₅ BN ₄ P ₂
Molmasse (g · mol ⁻¹)	700.7
Kristallabmessungen (mm)	0.2 × 0.2 × 0.2
Raumgruppe ¹⁷	Pna2 ₁ (Nr. 33)
Meßtemperatur (°C)	-100
a (pm)	1934.7(3)
b (pm)	1109.0(1)
c (pm)	1836.9(3)
Z	4
F(000)	1504
V (10 ⁶ pm ³)	3942(1)
d _{ber} (g · cm ⁻³)	1.181
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.140
Scanmodus und -breite (°)	Wyckoff; 2
Scangeschwindigkeit (° · min ⁻¹)	variabel; 2 bis 29
Meßbereich (°)	2.0 < 2 θ < 52.0
Gemessener Bereich des reziproken Raums	-4 ≤ h ≤ 15; -25 ≤ k ≤ 24; -6 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	6361
Symmetrieunabhängige Reflexe	5903
Meßwerte N _O mit F _O > 6 σ (F _O)	5312
Zahl N _P der verfeinerten Parameter	505
Quotient N _O /N _P	10.5/1
Gütefaktoren R; R _w	0.0481; 0.0523
GOF-Parameter s	0.85
Max. und min. Restelektronen- dichte (e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	0.48; -0.21

trollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurde weder eine Absorptions- noch eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Alle Berechnungen fanden mit dem SHELXTL Plus Programmsystem¹⁸ statt. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden, ihre Verfeinerung mit Full-Matrix Least-Squares Techniken. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für P, N, C und B nach Cromer und Mann¹⁹ und für die Wasserstoffatome nach Stewart *et al.*²⁰ verwendet. Die bei den Berechnungen minimalisierte Funktion war $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$. Bei den Verfeinerungen wurden nur die beobachteten Meßwerte berücksichtigt. Alle schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert; deren Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle V aufgelistet. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom und einer CH-Bindungslänge von 96 pm berechnet, die isotropen Auslenkungsparameter gaben wir zur Verfeinerung frei.

1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-4-(trans-3-phenylallyl)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumchlorid 7: 3.46 g (13.1 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **1** werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1.83 ml (13.1 mmol) 3-Chlor-1-phenyl-1-propen, die ebenfalls in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst sind, tropfenweise unter Rühren versetzt. **7** kristallisiert bei -30°C im Verlauf von 12–15 h aus dem Reaktionsgemisch aus und kann auf einer Fritte gesammelt werden. Sie wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran gereinigt. Fp. 170–172°C. Ausbeute 3.82 g, d. s. 70% d. Th. C₁₉H₃₅N₄P₂Cl (416.9). Ber.: C, 54.7; H, 8.5; N, 13.4. Gef.: C, 54.6; H, 8.5; N, 13.3. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum, 197°C (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV; rel. Int. in % bei 70 eV; Fragment): 380; 66.4; 38.6; (M⁺ - HCl) - 337; 12.0; 10.2; (M - HCl - NMe₂ + H)⁺ - 336; 21.9; 19.0; (M - HCl - NMe₂)⁺ - 293; 100; 100; (M - HCl - 2NMe₂ + H)⁺ - 292; 19.8; 10.2; (M - HCl - 2NMe₂)⁺ - 163; 14.6; 25.6; (PCHP(NMe₂)₂)⁺ - 119; 17.2; 43.2; P(NMe₂)₂⁺ - 76; —; 52.8; (PNMe₂ + H)⁺; -44; 11.8; 37; NMe₂⁺ - 36; 4.6; 12.8; HCl⁺.

1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-4-(trans-3-phenylallyl)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumtetraphenylborat 7a: 710 mg (1.7 mmol) der Verbindung **7** und 584 mg (1.7 mmol) Natriumtetraphenylborat werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Der sich bildende Niederschlag wird auf einer G4-Fritte gesammelt. Aus einer Suspension der Substanz in 8 ml Diethylether können bei -16°C Kristalle von **7a** gewonnen werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Schmelzbereich 160–165°C. C₄₃H₅₅BN₄P₂ (700.7). Ber.: C, 73.0; H, 7.8; N, 8.0. Gef.: C, 72.6; H, 8.1; N, 7.8.

1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-4-(cis-4-chlor-2-butenyl)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumchlorid 8: Es werden 3.63 g (13.7 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **1** in 20 ml Cyclohexan in einem Wasser/Eisbad vorgelegt. Tropfenweise wird eine Lösung von 1.45 ml (13.7 mmol) cis-1,4-Dichlor-2-buten in 10 ml Cyclohexan zugegeben. Das Lösungsmittel wird i. Vak. von dem farblosen Niederschlag entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und anschließend mit 5 ml Diethylether versetzt. Im Verlauf von 12–15 h werden farblose Kristalle von **8** abgeschieden. Sie werden auf einer G3-Fritte gesammelt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether gereinigt. Fp. 139–141°C. Ausbeute: 3.46 g, d.s. 65% d. Th. C₁₄H₃₂N₄P₂Cl₂ (389.3). Ber.: C, 43.2; H, 8.3; N, 14.4; Cl, 18.2. Gef.: C, 42.9; H, 8.5; N, 14.1; Cl, 18.2. Kein Massenspektrum erhältlich, da **8** nicht unzersetzt verdampfbar ist.

1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1,2-dihydro-3 λ^5 -[1,3]diphosphetiumbromid 9: 3.14 g (11.9 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **1** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 1.53 ml (11.9 mmol) ω -Bromstyrol in 5 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von Tagen kristallisiert bei Zimmertemperatur **9** in Form farbloser Kristalle aus, die einmal aus Toluol umkristallisiert werden. Fp. 112–114°C. Ausbeute: 2.28 g, d.s. 56% d. Th. C₁₀H₂₇N₄P₂Br (345.2). Ber.: C, 34.8; H, 7.8; N, 16.2. Gef.: C, 35.2; H, 7.9; N, 15.9. Massenspektrum vgl. i.c. ¹⁵. ³¹P-NMR (THF-d₈): 36.3 ppm (s). ¹³C-NMR (THF-d₈): 30.7 ppm (t), ¹J(PC) = 120.1 Hz [PCHP]; 30.6 ppm (t), ¹J(PC) = 69.3 Hz [PCH₂P]; 37.6 ppm (m) [N(CH₃)₂]. ¹H-NMR (THF-d₈): 1.74 ppm (t), ⁴J(HH) = 1.7 Hz [PCHP]; 3.60 ppm (td), ²J(PH) = 16.5 Hz, ⁴J(HH) = 1.7 Hz [PCH₂P]; 2.71 ppm (m) [N(CH₃)₂].

[1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]diphosphet-2-yl]ethentritril 10: 2.53 g (9.6 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **1** werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die auf -90°C gekühlte Lösung wird unter kräftigem Rühren langsam mit einer Lösung von 1.23 g (9.6 mmol) Tetracyanoethylen in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkel. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der feste Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei -32°C kristallisiert **10** innerhalb von 24 h aus. Die Reinigung erfordert häufiges Umkristallisieren und führt zu gelben Kristallen. Fp. 206–209°C. Ausbeute: 1.1 g, d.s. 31% d. Th. C₁₅H₂₅N₇P₂ (365.4). Ber.: C, 49.3; H, 6.8;

TABELLE V
Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
Auslenkungsparameter $U(\text{eq})$ ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) aller
Nichtwasserstoffatome von 7a

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	246(1)	807(1)	2888	26(1)
P(2)	-322(1)	267(1)	1716(1)	24(1)
N(1)	313(1)	2100(2)	3322(2)	35(1)
N(2)	721(1)	-115(2)	3378(2)	36(1)
N(3)	-173(1)	-946(2)	1215(1)	31(1)
N(4)	-872(1)	1014(2)	1209(1)	32(1)
C(1)	497(1)	974(3)	1942(2)	31(1)
C(2)	-531(1)	240(2)	2618(2)	28(1)
C(11)	398(3)	2195(4)	4094(2)	62(1)
C(12)	50(2)	3190(3)	2964(2)	42(1)
C(21)	1448(2)	134(5)	3509(3)	58(1)
C(22)	550(3)	-1391(3)	3433(2)	56(1)
C(31)	417(2)	-1728(4)	1385(3)	54(1)
C(32)	-768(2)	-1662(3)	976(2)	39(1)
C(41)	-772(2)	1178(4)	427(2)	44(1)
C(42)	-1360(2)	1867(3)	1533(2)	49(1)
C(50)	-1157(2)	-197(3)	3042(2)	38(1)
C(51)	-1526(1)	-1203(3)	2661(2)	32(1)
C(52)	-1564(1)	-2332(3)	2906(2)	33(1)
C(53)	-1888(1)	-3358(2)	2528(2)	33(1)
C(54)	-2267(1)	-3224(3)	1888(2)	37(1)
C(55)	-2531(2)	-4226(3)	1529(2)	47(1)
C(56)	-2423(2)	-5369(3)	1798(3)	54(1)
C(57)	-2061(2)	-5513(3)	2438(3)	53(1)
C(58)	-1793(2)	-4521(3)	2804(2)	44(1)
B	1287(1)	4511(2)	541(2)	22(1)
C(010)	1645(1)	5663(2)	125(1)	24(1)
C(011)	1321(2)	6300(3)	-435(2)	40(1)
C(012)	1646(2)	7246(3)	-808(2)	52(1)
C(013)	2303(2)	7600(2)	-623(2)	42(1)
C(014)	2635(2)	7018(3)	-66(2)	42(1)
C(015)	2312(1)	6069(3)	300(2)	34(1)
C(020)	1569(1)	3241(2)	186(1)	24(1)
C(021)	2211(1)	3131(3)	-156(2)	32(1)
C(022)	2467(2)	2029(3)	-396(2)	42(1)
C(023)	2085(2)	982(3)	-300(2)	43(1)
C(024)	1442(2)	1057(2)	23(2)	37(1)
C(025)	1190(1)	2174(2)	254(2)	29(1)
C(030)	1500(1)	4557(2)	1404(1)	22(1)
C(031)	1699(1)	3545(2)	1812(1)	25(1)
C(032)	1864(1)	3603(2)	2548(2)	32(1)
C(033)	1838(2)	4700(3)	2916(2)	34(1)
C(034)	1644(2)	5722(3)	2532(2)	34(1)
C(035)	1487(1)	5641(2)	1800(2)	29(1)
C(040)	440(1)	4578(2)	451(2)	26(1)
C(041)	-8(1)	4940(2)	1009(2)	32(1)
C(042)	-721(1)	5061(3)	906(2)	41(1)
C(043)	-1017(2)	4810(3)	226(3)	45(1)
C(044)	-590(2)	4431(3)	-333(2)	42(1)
C(045)	120(1)	4302(3)	-217(2)	33(1)

N, 26.8. Gef.: C, 49.4; H, 6.9; N, 27.0. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV (127°C); rel. Int. in % bei 70 eV (122°C); Fragment): 365; 43.7; 27.5; M^+ – 322; 64.5; 37.4; $(M - NMe_2 + H)^+$ – 279; 34.0; 25.3; $(M - 2NMe_2 + 2H)^+$ – 278; 100; 100; $(M - 2NMe_2 + H)^+$ – 235; 8.4; 15.6; $(M - 3NMe_2 + 2H)^+$ – 119; 8.8; 15.8; $P(NMe_2)_2^+$ – 76; 0.8; 26.8; $(PNMe_2 + H)^+$ – 44; 17.7; 43.4; NMe_2^+ .

LITERATUR

1. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 1258 (1985).
2. E. Fluck, B. Neumüller und G. Heckmann, *Chem.-Ztg.*, **111**, 309 (1987).
3. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass und P. G. Jones, *New J. Chem.*, **13**, 383 (1989).
4. E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge und A. Müller, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 202 (1991).
5. E. Fluck, W. Plass und G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **588**, 181 (1990).
6. W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, C. Krüger und S. Werner, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1487 (1990).
7. E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, H. Bögge und A. Müller, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **56**, 49 (1991).
8. E. Fluck, M. Spahn und G. Heckmann, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 762 (1991).
9. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Angew. Chem.*, **98**, 1018 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 1002 (1986); *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1213 (1987).
10. W. Plass, G. Heckmann und E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **55**, 19 (1991).
11. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus, Sulfur*, **37**, 159 (1988).
12. J. V. Nef, *Liebigs Ann.*, **308**, 264 (1899).
13. S. J. Cristol und W. P. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3005 (1954).
14. S. J. Cristol und R. F. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5034 (1955).
15. E. Fluck, G. Heckmann und K. Lange, *Z. Naturforsch.*, **48b**, im Druck.
16. K. Peters, E.-M. Peters und K. Lange, *Z. Kristallogr.*, **202**, 314 (1992).
17. T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Auflage, D. Reidel, Dordrecht, 1984.
18. SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.
19. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321 (1968).
20. R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3175 (1965).
21. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981).
22. J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B*, 1969, 350.
23. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.
24. Vollständige Tabellen der Bindungslängen, der Bindungswinkel und der Strukturfaktoren sowie die Ortskoordinaten der H-Atome können bei den Autoren angefordert werden.
25. E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, H. Borrmann und A. Obermeyer, *Heteroatom. Chem.*, **2**, 593 (1991).
26. L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, 709.
27. M. Duncan und M. Gallagher, *J. Org. Magn. Reson.*, **15**, 37 (1981).
28. S. Kh. Nurtdinov, N. M. Ismagilova, R. A. Fakhrutdinova und T. V. Zyкова, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 1045 (1983); *J. Gen. Chem. USSR*, **53**, 923 (1983).